Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittel

Die Erfindung betrifft ein Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittel gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1, ein Verfahren zur Reinigung, Desinfektion und Prüfung der Reinheit von gewerblichen und industriellen Anlagen oder Anlagenteilen gemäß der Ansprüche 9 und 11, sowie die Verwendung einer Lösung eines erfindungsgemäßen Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels gemäß Anspruch 16.

Reinigungs-Desinfektionsmittel enthaltend und ein wasserlösliches Permanganat, insbesondere Kaliumpermanganat (KMnO₄), sowie ein weiteres Oxidationsmittel, dessen Potential über jenem von Mangan VII zu Mangan VI, vorzugsweise über jenem von HO₂ zu OH, liegt, wurde in AT 408.987 offenbart. Wie ausgeführt wird, handelt es sich bei Kaliumpermanganat um ein starkes Oxidationsmittel, keimtötende Wirkung seit bekannt langem ist. stark alkalischen Milieu beruht sie vor allem auf der Reduktion des Oxidationsstufe siebenwertigen Mangans zur +6. Aus unterschiedlichen Gründen ist eine Verwendung in Reinigungsund Desinfektionsmitteln aber problematisch. So erweist sich Kaliumpermanganat aufgrund seiner starken Oxidationswirkung beispielsweise schwer verträglich mit anderen notwendigen Inhaltsstoffen eines Reinigers. Außerdem wirkt Wasser beim Oxidationspotential hohen des Kaliumpermanganats als Reduktionsmittel, sodass sich Stabilitätsprobleme des Reinigers in wässriger Lösung ergeben.

In AT 408.987 wird daher vorgeschlagen, dem Permanganat ein hinzuzufügen, Oxidationsmittel dessen Oxidationspotential jenes des Permanganats übersteigt. Ein geeignetes Oxidationsmittel dieser Art sind etwa Peroxodisulfate, vorzugsweise Natriumperoxodisulfat. Durch das Zusammenwirken mit Permanganats Natriumperoxodisulfat werden des

WO 2005/044968 PCT/AT2004/000392

initiiert, Radikalreaktionen in deren Folge es unter hochalkalischen Bedingungen, die durch Beigabe von Alkalihydroxiden erreicht werden, zur effizienten Oxidation organischer Substanzen kommt. Insbesondere ist bei dem in AT 408.987 vorgeschlagenen Reinigungs- und Desinfektionsmittel eine Verwirklichung in Pulverform möglich, was Vorteile hinsichtlich Lagerung und Transport mit sich bringt.

Des weiteren wird in AT 408.987 ein Farbumschlag im Zuge der Anwendung des in AT 408.987 beschriebenen Reinigungs- und Desinfektionsmittels beschrieben. Wie noch näher ausgeführt werden wird, führt die im Zuge des Reinigungsfortschrittes vorliegende Dominanz einer sechswertigen Mangan-Spezies einer grünen Färbung des Reinigungs- und Desinfektionsmittels, im Gegensatz zu der anfänglichen violetten Färbung, die durch Mangan VII bewirkt wird. Eine Gelbfärbung des Reinigungs- und Desinfektionsmittels zeigt hingegen Vorliegen das von Mangan(II)-Komplexen an und somit auch den weitestgehenden enthaltenen Verbrauch der Oxidationsmittel durch starke organische Verunreinigungen.

In der Praxis erweist sich aber nun, dass es für bestimmte Anwendungszwecke vorteilhaft ist, ein Reinigungs-Desinfektionsmittel in flüssiger Form vorliegen zu haben. Wenngleich auch ein Reinigungs- und Desinfektionsmittel gemäß AT 408.987 in flüssiger Form herstellbar und lieferbar ist, sich Optimierungsmöglichkeiten ergeben insbesondere hinsichtlich Lagerungsbeständigkeit. Des weiteren erweist sich, dass die Beimengung eines Mittels zur Sicherstellung eines alkalischen Milieus oft nicht notwendia da Alkalihydroxide, Alkalikarbonate, Alkaliphosphate, Alkalisilikate oder Erdalkalihydroxide insbesondere Industriekunden meistens reichlich verfügbar sind. So werden etwa Alkalihydroxide, insbesondere Natriumhydroxid, oft zur

Reinigung von gewerblichen und industriellen Anlagen oder Anlagenteilen eingesetzt.

Ein Reinigungs- und Desinfektionsmittel gemäß AT 408.987 weist hinsichtlich der außerdem Ausnutzung des erwähnten Farbumschlages als Indikator für den Reinigungsfortschritt Unzulänglichkeiten auf. Es ergeben sich etwa Anwendungsfälle, die Reinigung einer Anlage durch herkömmliche Methoden erfolgt, aber eine nachträgliche Prüfung der Reinheit interessant wäre. Hierzu würde sich eine Ausnutzung erwähnten Farbumschlages anbieten, wobei aber ein Reinigungs- und Desinfektionsmittel gemäß AT 408.987 speziell für die Anwendung als Mittel zur Prüfung der Reinheit einer Anlage Möglichkeiten zur Optimierung bietet. So wäre es etwa wünschenswert, eine Indikatorlösung zur Prüfung Reinigungsfortschrittes während der Zirkulation eines üblicherweise verwendeten, hochalkalischen Reinigungsmittels, das allerdings frei von organischen Zusatzstoffen wie etwa Tensiden sein muss, beizufügen und den Reinigungsfortschritt möglicherweise auch quantitativ zu erfassen.

Ziel Es ist daher Erfindung, der ein Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittel zu verwirklichen, das sich insbesondere auch für den Einsatz als Indikatormittel für die Erfassung des Reinigungsfortschrittes eignet. Dieses Mittel soll des weiteren in flüssiger Form vorliegen und lagerungsbeständig sein.

Diese Ziele werden durch die kennzeichnenden Merkmale von Anspruch 1 erreicht.

Anspruch 1 sieht hierbei ein Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittel enthaltend ein wasserlösliches Permanganat, insbesondere zur Vermengung mit einem Mittel zur Sicherstellung eines alkalischen Milieus mit einem pH-Wert von

mindestens 11 vor, das sich dadurch auszeichnet, dass wasserlöslichen Permanganat ein weiteres zusätzlich zum Oxidationsmittel, dessen Oxidationspotential über jenem von Mangan VII zu Mangan VI liegt, pH-Puffersubstanzen, vorzugsweise primäre und/oder sekundäre Alkalikarbonate, sowie oxidationsbeständige Polyphosphate enthält. Mithilfe dieser Formulierung ist es möglich, ein lagerungsbeständiges Mittel in flüssiger Form zur Verfügung zu stellen, das im jeweiligen Anwendungsfall lediglich mit einem Mittel zur Sicherstellung alkalischen Milieus wie etwa Alkalihydroxiden oder eines Alkalikarbonaten zu vermengen ist. Als primäre sekundäre Alkalikarbonate kommen insbesondere Natriumkarbonat und/oder Natriumhydrogenkarbonat in Frage oxidationsbeständigen Polyphosphate ergeben Härtestabilisatoren (Komplexbildner), die gegen Peroxodisulfate resistent sind.

Vorzugsweise liegt das Oxidationspotential des weiteren Oxidationsmittels gemäß Anspruch 2 über jenem von HO₂ zu OH. Gemäß Anspruch 3 ist das weitere Oxidationsmittel ein Persulfat, vorzugsweise ein Peroxodisulfat, und gemäß Anspruch 4 Natriumperoxodisulfat. Gemäß Anspruch 5 handelt es sich bei dem Permanganat vorzugsweise um Kaliumpermanganat.

Als oxidationsbeständige Polyphosphate kommen unterschiedliche Verbindungen in Frage, es haben sich aber insbesondere gemäß Anspruch 6 Natrium-Tripolyphosphat und gemäß Anspruch 7 Natrium-Hexametaphosphat als vorteilhaft erwiesen, wobei auch eine Mischung dieser beiden Polyphosphate eingesetzt werden kann.

Gemäß Anspruch 8 wird folgende mengenmäßige Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels vorgeschlagen:

- 3-5% Natriumperoxodisulfat, vorzugsweise 4%
- 0.06-0.08% Kaliumpermanganat, vorzugsweise 0.07%
- 5-7% Natrium-Tripolyphosphat, vorzugsweise 6%
- 9-11% Natrium-Hexametaphosphat, vorzugsweise 10%
- 2.0-3.0%, vorzugsweise 2.6%, einer Mischung aus Natriumkarbonat und Natriumhydrogenkarbonat, vorzugsweise im Verhältnis von 3:1

Die Mengenangaben beziehen sich dabei auf eine wässrige Lösung, vorzugsweise mithilfe von destilliertem Wasser. Anspruch 9 schlägt ein Verfahren zur Reinigung, Desinfektion und Prüfung der Reinheit von gewerblichen und industriellen Anlagen oder Anlagenteilen vor, bei dem in einem ersten Schritt das erfindungsgemäße Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittel enthaltend ein wasserlösliches Permanganat, ein weiteres Oxidationsmittel, dessen Oxidationspotential über jenem von Mangan VII zu Mangan VI liegt, pH-Puffersubstanzen, wie etwa primäre und/oder sekundäre Alkalikarbonate, sowie oxidationsbeständige Polyphosphate in wässriger Lösung mit einem Mittel zur Sicherstellung eines alkalischen Milieus mit einem pH-Wert von mindestens 11, vorzugsweise mindestens 12, vermengt wird, in einem zweiten Schritt die so erhaltene Lösung durch die zu reinigenden bzw. desinfizierenden Anlagen oder Anlagenteilen zirkuliert wird und der Reinigungsfortschritt durch Ermittlung der Intensität des von der Lösung emittierten Lichts im violetten Wellenlängenbereich Dieses Verfahren verfolgt wird. kann als "batchweises" Reinigungsverfahren bezeichnet werden, bei dem eine bestimmte Menge des erfindungsgemäßen Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels vorgegeben wird, die durch die zu reinigenden Anlagen bzw. Anlagenteile zirkuliert wird. Wie noch näher ausgeführt werden wird, wird bei anfänglich verunreinigten Anlagen die Intensität des von der Reinigungs-, Desinfektions-Indikatorlösung emittierten . Lichts und im violetten:

WO 2005/044968 PCT/AT2004/000392

Wellenlängebereich zunächst abnehmen, wobei eine gleichbleibende Intensität einer violetten Färbung der Reinigungs-, Desinfektions-Indikatorlösung und eine weitestgehend reine Anlage anzeigt. Wie ebenfalls noch näher ausgeführt werden wird, wird im Zuge des fortschreitenden Reinigungsprozesses die Intensität des von der Reinigungs-, Desinfektionsund Indikatorlösung emittierten Lichts grünen und gelben Wellenlängebereich zunehmen. Gemäß Anspruch ist daher vorgesehen, dass der Reinigungsfortschritt zusätzlich durch Ermittlung der Intensität des von der Lösung emittierten Lichts im grünen und gelben Wellenlängenbereich verfolgt wird.

Selbstverständlich wird nach Abschluss des Reinigungsverfahrens mit Wasser nachgespült, um eine Beeinträchtigung der nachfolgenden Benutzung der gereinigten Anlage zu vermeiden.

Bei stärker verschmutzten Anlagen kann nun die Intensität des Reinigungs-, von der Desinfektionsund Indikatorlösung emittierten Lichts im violetten Wellenlängebereich so stark dass noch nicht von einer Reinheit der Anlage gesprochen werden kann. In diesem Fall ist einerseits klar dass zunächst die Reinigungsund Desinfektionsfunktion des erfindungsgemäßen Mittels im Vordergrund steht. Andererseits empfiehlt sich in Fällen eine kontinuierliche Zudosierung des erfindungsgemäßen Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels, bis eine im wesentlichen gleichbleibende violette Färbung erreicht wird. Anspruch 11 sieht daher ein Verfahren zur Desinfektion und Prüfung der Reinheit von gewerblichen und industriellen Anlagen oder Anlagenteilen vor, bei dem eine wässrige Lösung mit einem pH-Wert von mindestens 11, vorzugsweise mindestens 12, durch die zu reinigenden bzw. desinfizierenden Anlagen oder Anlagenteilen zirkuliert wird,

und während der Zirkulation ein Reinigungs-, Desinfektionsund Indikatormittel enthaltend ein wasserlösliches Permanganat, ein weiteres Oxidationsmittel. Oxidationspotential über jenem von Mangan VII zu Mangan VI liegt, pH-Puffersubstanzen, vorzugsweise primäre sekundäre Alkalikarbonate, sowie oxidationsbeständige Polyphosphate zugemischt wird und der Reinigungsfortschritt durch Ermittlung der Intensität des vom zugemischten Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels emittierten Lichts im violetten Wellenlängenbereich verfolgt wird. Je nach Verschmutzungsgrad der Anlage kann somit die Zeitdauer der Zudosierung des erfindungsgemäßen Reinigungs-, Desinfektions-Indikatormittels gewählt werden, bis sich gleichbleibende, im Idealfall violette Färbung einstellt: Auch Fall diesem kann gemäß Anspruch Reinigungsfortschritt zusätzlich durch Ermittlung der Intensität des vom zugemischten Reinigungs-, Desinfektions-Indikatormittel emittierten Lichts im grünen und/oder gelben Wellenlängenbereich verfolgt werden.

Selbstverständlich wird wiederum nach Abschluss des Reinigungsverfahrens mit Wasser nachgespült, um eine Beeinträchtigung der nachfolgenden Benutzung der gereinigten Anlage zu vermeiden.

Gemäß Anspruch 13 wird für die erfindungsgemäßen Verfahren gemäß der Ansprüche 9 und 11 folgende mengenmäßige Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels vorgeschlagen:

- 3-5% Natriumperoxodisulfat, vorzugsweise 4%
- 0.06-0.08% Kaliumpermanganat, vorzugsweise 0.07%
- 5-7% Natrium-Tripolyphosphat, vorzugsweise 6%
- 9-11% Natrium-Hexametaphosphat, vorzugsweise 10%

• 2.0-3.0%, vorzugsweise 2.6%, einer Mischung aus Natriumkarbonat und Natriumhydrogenkarbonat, vorzugsweise im Verhältnis von 3:1

Die Mengenangaben beziehen sich dabei wiederum auf eine wässrige Lösung, vorzugsweise mithilfe von destilliertem Wasser. Die Ermittlung der Intensität des vom zugemischten Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels emittierten Lichts im ·violetten Wellenlängenbereich kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. So kann die Ermittlung auf einer rein visuellen Beobachtung der Färbung beruhen. Gemäß Anspruch 14 ist hingegen vorgesehen, dass die Ermittlung der Lichtintensität automatisiert erfolgt. Das kann etwa mithilfe Spektral- oder Filterphotometer oder andere geeignete lichtwellenlängenspezifische Detektoren erfolgen, Intensität des emittierten Lichts bei bestimmten Wellenlängen messen. Mithilfe entsprechender Auswertungsalgorithmen so gemessenen Daten die Reinheit der Anlage aufgrund der bestimmt und nachfolgende Steuerungen des Reinigungsprozesses, die Zudosierung des etwa erfindungsgemäßen Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels, vorgenommen werden. Eine quantitative Bestimmung des Reinigungsgrades ist aber auch für Qualitätssicherungssysteme vorteilhaft, da der Zeitpunkt und gemessene Reinheitsgrad der Anlage in entsprechenden Protokollen vermerkt und somit nachgewiesen werden kann.

Für eine umfassende Prozessbeurteilung kann es aber auch interessant sein, die abgeführte Schmutzfracht zu errechnen. Dies kann insbesondere bei einer automatisierten Erhebung der Intensitäten des emittierten Lichts im violetten, grünen und gelben Wellenlängenbereich erfolgen, da gemäß Anspruch 15 aus der Intensitätsänderung des emittierten Lichts sowie der Menge des zugeführten Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels die abgeführte Schmutzfracht ermittelt werden kann.

Wie bereits erwähnt wurde, ist die Reinigungsund Desinfektionsfunktion des erfindungemäßen Mittels von Indikatorfunktion zu trennen, da dessen auch bei beabsichtigten Anwendung als Indikator stets Reinigungs- und Desinfektionswirkung eintreten wird. Tatsächlich kann aber bei bei denen durch vorangegangene Reinigungsmethoden Anlagen, bereits ein guter Reinheitsgrad erzielt wurde, die Indikatorfunktion im Vordergrund stehen, da der Einsatz des erfindungemäßen Mittels kaum mehr Reinigung oder Desinfektion bewirken muss. Auf diese Anwendungsfälle zielt Anspruch 16 ab, Verwendung einer Lösung aus einem Reinigungs-, Desinfektionsund Indikatormittel enthaltend wasserlösliches Permanganat, ein weiteres Oxidationsmittel, dessen Oxidationspotential über jenem von Mangan VII zu Mangan VI liegt, pH-Puffersubstanzen, vorzugsweise primäre und/oder sekundäre Alkalikarbonate, sowie oxidationsbeständige Polyphosphate und einem Mittel zur Sicherstellung eines alkalischen Milieus mit einem pH-Wert von mindestens 11. vorzugsweise mindestens 12, als Indikatorlösung zur Ermittlung der Reinheit von gewerblichen und industriellen Anlagen oder Anlagenteilen mittels Ermittlung der Intensität des von der Lösung emittierten Lichts im violetten Wellenlängenbereich beschreibt. Gemäß Anspruch 17 kann des weiteren im Zuge dieser Verwendung vorgesehen sein, dass die Ermittlung der Reinheit von gewerblichen und industriellen Anlagen oder Anlagenteilen zusätzlich mithilfe einer Ermittlung der Intensität des von Lösung emittierten Lichts im grünen und/oder Wellenlängenbereich erfolgt.

Die für die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels relevanten Reaktionen werden nun unter Zuhilfenahme eines Pourbaix-Diagrammes (Fig. 1; für 25°C, 1 bar atmosphärischem Druck und einer Elektrolyt-Aktivität von 1 mol/l) im Detail beschrieben.

ein starkes Oxidationsmittel Zunächst wird in erfindungsgemäßer Form und Konzentration bereitgestellt, wobei sich dabei vorzugsweise um es ein Alkaliperoxodisulfat handelt. Obwohl das Alkaliperoxodisulfat ein starkes Oxidationsmittel ist, reagiert es bei Raumtemperatur und unter Abwesenheit entsprechender Katalysatoren mit organischen Verbindungen nur langsam. Die effiziente und vollständige Oxidation organischer Substanzen wird vielmehr durch das Kaliumpermanganat initiiert. Organischer Kohlenstoff wird Oxalat 'oxidiert. dabei zu Zur Beschleunigung Reaktionskinetik zwischen Kaliumpermanganat und organischen Substanzen werden Alkalihydroxide, vorzugsweise NaOH, und/oder Alkalikarbonate beigegeben um so ein alkalisches Milieu zu garantieren.

Bei der Anwendung der Erfindung wird das Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittel zunächst mit einem Mittel zur Sicherstellung eines alkalischen Milieus mit einem pH-Wert von mindestens 11 vermengt und Wasser in geeigneter Dosierung zugemischt. Als Mittel zur Sicherstellung des geforderten Milieus eignen alkalischen sich in herkömmlicher Alkalihydroxide, Alkalikarbonate, Alkaliphosphate, Alkalisilikate oder Erdalkalihydroxide. Die erfindungsgemäß vorgesehenen Härtestabilisatoren verhindern hierbei Ausscheidung von Erdalkalikarbonaten und -hydroxiden aufgrund der ansteigenden Alkalität der Lösung, was besonders bei großen Wasserhärten entscheidend ist. Selbstverständlich sollte das verwendete Wasser keine oder nur sehr geringe Mengen an organischen Stoffen enthalten, dies da die Indikatorfunktion des erfindungsgemäßen Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels beeinträchtigen würde.

Bei der Vermengung des erfindungsgemäßen Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels mit Wasser erfolgt WO 2005/044968 PCT/AT2004/000392

zunächst Oxidation von Hydroxid-Ionen, und zwar einerseits durch das Peroxodisulfat (Gl. 1), andererseits aber auch durch das Permanganat (Gl. 2), wobei siebenwertiges Mangan zu Mangan mit Oxidationszahl +6 reduziert wird. Dabei kommt es weiters zur Freisetzung von Sauerstoff.

G1. 1:
$$3 \text{ OH}^- + \text{S}_2\text{O}_8^2^- = \text{HO}_2^- + 2 \text{ SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$$

G1. 2: $4 \text{ OH}^- + 4 \text{ MnO}_4^- = \text{O}_2^+ + 4 \text{ MnO}_4^{2-} + 2 \text{ H}_2\text{O}$

Das bei der Oxidation von Hydroxid-Ionen durch das Peroxodisulfat entstehende Wasserstoffperoxid-Ion kann allerdings eine Reoxidation des Mn(VI) zu Mn(VII) bewirken (Gl. 3):

G1. 3:
$$HO_2^- + 2 MnO_4^2^- + H_2O = 3 OH^- + 2 MnO_4^-$$

Wenn die Zersetzungsgeschwindigkeit des Peroxodisulfats mit jener des Permanganats nicht schritt halten kann, etwa weil die Zersetzung des Permanganats durch eine hohe Konzentration gute Oxidierbarkeit des organischen begünstigt wird, wird es zu vermehrter Bildung von Mn(VI) kommen. Die Dominanz der sechswertigen Mangan-Spezies führt zu einer grünen Färbung der Lösung, im Gegensatz zu anfänglichen violetten Färbung, die durch Mangan VII bewirkt wird. Die Oxidation organischer Verbindungen (hier mit "CH2O" bezeichnet, was allgemein für Kohlenstoff der Oxidationsstufe 0 und im speziellen für ein Kohlehydrat steht) zu Oxalat durch Mn VII und die damit einhergehende Zersetzung des Permanganats erfolgt rasch, da der hohe pH-Wert auf zahlreiche organische Stoffe anionisierend wirkt, was den Angriff von anionischen Oxidationsmitteln erleichtert. Die Oxidation organischer Substanzen durch Mn VII involviert dabei auch MnO43-, wo Mangan mit der Oxidationszahl +5 vorliegt (Gl. 4), durch Permanganat aber wieder zu sechswertigem Mangan oxidiert wird (Gl. 5).

WO 2005/044968 PCT/AT2004/000392

G1. 4:
$$2 \{CH_2O\} + 3 MnO_4^- + 2 H_2O = C_2O_4^{2-} + 3 MnO_4^{3-} + 8 H^+$$

G1. 5: $MnO_4^{3-} + MnO_4^{-} = 2 MnO_4^{2-}$

Der Angriff des Permanganats auf organische Substanzen gemäß Gl. 4 bedingt allerdings nicht die hohe Wirksamkeit des Reinigungs-, erfindungsgemäßen Desinfektions-Indikatormittels. Die schnelle und effiziente Oxidation organischer Stoffe wird vielmehr durch die nun startenden Radikalreaktionen verursacht. Ausgangspunkt ist dabei ein SO4--Radikal, das aus dem Peroxodisulfat hervorgeht. Dieses Radikal kann zunächst durch homolytische Spaltung des Peroxodisulfats (Gl. 6), oder durch dessen Reaktion mit organischen Verbindungen entstehen (Gl. 7):

G1. 6:
$$S_2O_8^{2^-} = 2 SO_4^-$$

G1. 7: $2S_2O_8^{2^-} + 2\{CH_2O\} + 2H_2O = 2SO_4^{2^-} + 2SO_4^- + \{C^{+1}-R\} + 4H^+$

In Gleichung 7 bezeichnet dabei $\{C^{+1}-R\}$ ein Radikal mit Kohlenstoff in der Oxidationsstufe +1, z.B. formal $\{H_2C_2O_3\}^{2-}$, bei dem zwischen den Kohlenstoff-Atomen eine Doppelbindung besteht. Fettgedruckte Verbindungen kennzeichnen Radikale bzw. Radikalionen.

Wie Untersuchungsergebnisse zeigen, scheint allerdings das SO_4 in erster Linie durch das Zusammenwirken mit vorhandenen
Mangan-Verbindungen zu entstehen. Es kann angenommen werden,
dass Mangan VI bzw. Mangan V-Verbindungen radikalbildende
Wirkung auf Peroxodisulfat gemäß der Reaktionen 8 und 9 haben:

G1. 8:
$$MnO_4^{2^-} + C_2O_4^{2^-} + 2 H_2O = MnO_4^{3^-} + 2 CO_3^{2^-} + 4 H^+$$

G1. 9: $MnO_4^{3^-} + S_2O_8^{2^-} = MnO_4^{2^-} + SO_4^{2^-} + SO_4^{-}$

Es wird nun eine Kaskade an Radikalreaktionen in Gang gesetzt, von denen im folgenden nur die wichtigsten genannt werden können. So bewirkt das SO_4 -Radikal etwa die Bildung von OH-Radikalen (Gl. 10). Dieses Radikal zählt bekannterweise zu den reaktionsfähigsten Verbindungen und oxidiert organische

Substanzen (Gl. 11), wobei in weiterer Folge wieder SO_4^- - Radikale entstehen können (Gl. 12):

G1. 10:
$$SO_4^- + H_2O = HSO_4^- + OH$$

G1. 12:
$$\{C^{+1}-R\} + 4S_2O_8^{2-} + H_2O = 4SO_4^{2-} + 4SO_4^{-} + C_2O_4^{2-} + 4H^+$$

Das Hydroxid-Radikal kann nach seiner Bildung gemäß Gl. 10 allerdings auch mit Oxalat reagieren (Gl. 13), wobei in weiterer Folge das Sulfatradikal durch Peroxodisulfat wieder hergestellt wird (Gl. 14):

G1. 13: OH· +
$$C_2O_4^{2-}$$
 = OH⁻ + $C_2O_4^{-}$
G1. 14: $C_2O_4^{-}$ + $S_2O_8^{2-}$ + 2 H_2O = 2 CO_3^{2-} + SO_4^{2-} + SO_4^{-} + 4 H^+

Ein anderer Reaktionskanal für die Oxidation organischer Verbindungen involviert das Sulfatradikal selbst. Das Sulfatradikal oxidiert organische Verbindungen (Gl. 15) und kann schließlich durch Peroxodisulfat wieder nachgeliefert werden (Gl. 16):

G1. 15:
$$2 SO_4^- + 2 \{CH_2O\} + H_2O = 2 SO_4^{2-} + \{C^{+1}-R\} + 4 H^+$$

G1. 16: $\{C^{+1}-R\} + 4S_2O_8^{2-} + H_2O = 4SO_4^{2-} + 4SO_4^- + C_2O_4^{2-} + 4H^+$

Auch das Sulfatradikal kann mit Oxalat reagieren (Gl. 17), wobei es wiederum mittels eines Peroxodisulfat-Moleküls nachgeliefert wird (Gl. 18):

G1. 17:
$$SO_4^- + C_2O_4^{2-} = SO_4^{2-} + C_2O_4^-$$

G1. 18: $C_2O_4^- + S_2O_8^{2-} + 2 H_2O = 2 CO_3^{2-} + SO_4^{2-} + SO_4^{-} + 4 H^+$

Es wird somit ersichtlich, dass es im Zuge des Ablaufens der Reaktionen 10-18 zu einer effizienten, da radikalvermittelten Oxidation organischer Verbindungen kommt, die durch Mangan-Verbindungen unterschiedlicher Oxidationsstufen eingeleitet und durch Peroxodisulfat aufrechterhalten wird.

WO 2005/044968 PCT/AT2004/000392

Rekombinationsreaktionen zwischen Radikalen bringen die Kettenreaktionen 10-18 schließlich zum Abbruch (Gl. 19-24):

G1. 19:
$$SO_4^- + SO_4^- = S_2O_8^{2^-}$$

G1. 20: $SO_4^- + OH \cdot = HSO_5^-$ (instabil)
G1. 21: $4SO_4^- + \{C^{+1}-R\} + H_2O = 4SO_4^{2^-} + C_2O_4^{2^-} + 4H^+$
G1. 22: $OH \cdot + OH \cdot = H_2O_2$
G1. 23: $4OH \cdot + \{C^{+1}-R\} + H_2O = 4OH^- + C_2O_4^{2^-} + 4H^+$
G1. 24: $3\{C^{+1}-R\} + 3H_2O = C_2O_4^{2^-} + 4\{CH_2O\} + 4OH^-$
(Disproportionierung von z.B. $\{H_2C_2O_3\}^{2^-}$)

Da sich Manganat (VI) in Wasser thermodynamisch instabil verhält, kommt es in weiterer Folge zu einer Dominanz von Mangan II (Gl. 25):

G1. 25:
$$MnO_4^{2-} + H_2O = O_2^{\uparrow} + HMnO_2^{-} + OH^{-}$$

Eine Gelbfärbung der Lösung zeigt das Vorliegen von Mangan(II), das Oxalat-Komplexe bildet, an und somit auch den weitestgehenden Abschluss des Reinigungs- und Desinfektionsprozesses.

Während des gesamten Ablaufes der Kettenreaktionen 10-25 kommt es zur Freisetzung von Sauerstoff und Wasserstoffperoxid (Gl. 1, 2, 16 und 25), was den Reinigungs- und Desinfektionsprozess zusätzlich unterstützt.

Als zusätzliches, starkes Oxidationsmittel müssen nicht ausschließlich Peroxodisulfat-Verbindungen verwendet werden. Auch andere Oxidationsmittel, deren Oxidationspotential über jenem von Mangan VII zu Mangan VI (Linie MnO_4^-/MnO_4^- im Pourbaix Diagramm von Fig. 1), vorzugsweise über jenem von HO_2^- zu OH^- (Linie HO_2^-/OH^- im Pourbaix Diagramm von Fig. 1), liegt, kommen dafür in Frage. Bezüglich der Linie MnO_4^-/MnO_4^{--} wäre dazu etwa auch Periodat geeignet, das im Rahmen eines etwas modifizierten Chemismus für eine Reoxidation von Manganat. V

bzw. VI zu Permanganat sorgt. Kaliummonopersulfat (Tripelsalz) kann als Substitut für Peroxodisulfat herangezogen werden. Die Verwendung von Peroxodiphosphat und Ozon ist zwar theoretisch kaum technisch jedoch zu verwirklichen. Peroxodiphosphat ist derzeit in größeren Mengen nicht verfügbar und Ozon zersetzt sich aufgrund seiner hohen Reaktivität sehr rasch, wodurch es für kommerzielle Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittel nicht geeignet zu sein scheint. Hypochlorit wäre zwar in wässriger Lösung ausreichend stabil, die elektrochemische Dominanz des Redoxpaares Clo-/Cl ist zur Bildung von HO2 - Ionen jedoch auch bei längerer Lagerung sicherzustellen.

des Die Anwendung erfindungsgemäßen Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels kann etwa als "batchweises" Reinigungsverfahren erfolgen, bei dem eine bestimmte Menge des erfindungsgemäßen Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels vorgegeben wird, die durch die zu reinigenden Anlagen bzw. Anlagenteile zirkuliert wird. Hierzu wird eine geeignete Wassermenge mit 0.5-1.5 % des erfindungsgemäßen Reinigungs-, Desinfektionsund Indikatormittels versetzt, durchmischt und anschließend mithilfe einer Zugabe von Alkalihydroxiden, Alkalikarbonaten, Alkalisilikaten Alkaliphosphaten, und/ oder Erdalkalihydroxiden auf einen pH-Wert von mindestens vorzugsweise mindestens 12, gebracht. Selbstverständlich können hierzu auch vorhandene Apparaturen zur Reinigung der Anlagen, wie etwa CIP ("cleaning in place")-Anlagen, verwendet werden. Die so erhaltene Lösung wird in weiterer Folge in der Anlage zirkuliert, wobei der Rücklauf bzw. auch das gesamte Volumen am Ende der Evaluation mittels Farbvergleich und/oder photometrische Messung beurteilt wird. Bei anfänglich verunreinigten Anlagen wird die Intensität des von der Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatorlösung emittierten Lichts im violetten Wellenlängebereich zunächst abnehmen, und die Intensität des von der Reinigungs-, Desinfektions- und emittierten Lichts im Indikatorlösung grünen und Wellenlängebereich zunehmen. Je stärker die Farbe von der reinvioletten Ausgangsfarbe abweicht, desto stärker war die Verschmutzung des Gesamtsystems. Bei starker Verschmutzung sind Reinigung mittels einer neuen Menge an Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatorlösung und daran anschließend eine erneute Evaluation zu wiederholen. Eine gleichbleibende einer violetten Intensität Färbung der Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatorlösung zeigt eine weitestgehend reine Anlage an. Die Farbe des Rücklaufes der Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatorlösung wird hierbei eine Mischung aus violett und grün sein, wobei mitunter auch deutliche Grün-Anteile enthalten sein können. Jedenfalls darf die Farbe des Rücklaufes nicht gelb sein. In diesem Fall ist die Reinigung mithilfe einer neuen Menge an Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatorlösung zu wiederholen.

der Intensität Die Ermittlung des mov zugemischten Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels emittierten Lichts im violetten Wellenlängenbereich kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. So kann die Ermittlung auf rein visuellen Beobachtung einer der Färbung beruhen. die Ermittlung der wird Lichtintensität automatisiert erfolgt. Das kann etwa mithilfe von Spektral-Filterphotometer oder anderen geeigneten lichtwellenlängenspezifischen Detektoren erfolgen, Intensität des emittierten Lichts bei bestimmten Wellenlängen Mithilfe entsprechender Auswertungsalgorithmen aufgrund der so gemessenen Daten die Reinheit der Anlage bestimmt und nachfolgende Steuerungen des Reinigungsprozesses, Zudosierung des erfindungsgemäßen etwa die Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels, vorgenommen werden. Eine quantitative Bestimmung des Reinigungsgrades ist aber auch für Qualitätssicherungssysteme vorteilhaft, da der Zeitpunkt und

.. :

der gemessene Reinheitsgrad der Anlage in entsprechenden Protokollen vermerkt und somit nachgewiesen werden kann.

Für eine umfassende Prozessbeurteilung kann es aber auch interessant sein, die abgeführte Schmutzfracht zu errechnen. Dies kann insbesondere bei einer automatisierten Erhebung der. Intensitäten des emittierten Lichts im violetten, grünen und gelben Wellenlängenbereich erfolgen, da aus der Intensitätsänderung des emittierten Lichts sowie der Menge des zugeführten Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels die abgeführte Schmutzfracht ermittelt werden kann.

Selbstverständlich wird nach Abschluss des Reinigungsverfahrens mit Wasser nachgespült, um eine Beeinträchtigung der nachfolgenden Benutzung der gereinigten Anlage zu vermeiden.

Ιm Gegensatz "batchweisen" zu (diskontinuierlichen) Reinigungsverfahren kann in manchen Fällen auch eine kontinuierliche Zudosierung des erfindungsgemäßen Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels, bis eine gleichbleibende violette Färbung erreicht wird, angezeigt sein. Eine solche Vorgangsweise wird sich insbesondere bei stärker verschmutzten empfehlen. Hierbei wird eine alkalische etwa Ausgangslösung in einem Tank, aus dem die Anlage durchströmt vorgelegt. Während kann, der Zirkulation alkalischen Ausgangslösung durch die Anlage wird in die abströmende Ausgangslösung das erfindungsgemäße Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittel zugemischt, und zwar so lange, bis im Rücklauf zum Tank der erwünschte (Misch-) Farbwert erreicht ist.

Bei Verfahren dieser Art steht zunächst die Reinigungs- und Desinfektionsfunktion des erfindungsgemäßen Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels im Vordergrund. Je nach 18

.Verschmutzungsgrad der Anlage kann somit die Zeitdauer der Zudosierung des erfindungsgemäßen Reinigungs-, Desinfektions-Indikatormittels gewählt werden, bis sich eine gleichbleibende violette Färbung einstellt. Auch in diesem Reinigungsfortschritt zusätzlich Fall der Ermittlung der Intensität des vom zugemischten Reinigungs-, Desinfektionsund Indikatormittel emittierten. Lichts grünen und/oder gelben Wellenlängenbereich verfolgt werden. Die Ermittlung des Farbwertes kann wieder mithilfe visueller Beobachtung oder apparativ sowie automatisiert mithilfe photometrischer Inline-Messungen erfolgen.

Selbstverständlich wird wiederum nach Abschluss des Reinigungsverfahrens mit Wasser nachgespült, um eine Beeinträchtigung der nachfolgenden Benutzung der gereinigten Anlage zu vermeiden.

Alle Bestandteile des erfindungsgemäßen Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels liegen dabei in flüssiger Form vor, wobei durch die erst kurz vor dem Anwendungsfall stattfindende Vermengung mit alkalischen Mitteln sowie Wasser äußerst vorteilhaft für die Lagerungsbeständigkeit des erfindungsgemäßen Mittels ist.

Die folgenden Beispiele sollen die Vielfältigkeit der Einsatzmöglichkeiten des erfindungsgemäßen Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels dokumentieren und sind nicht im einschränkenden Sinn zu verstehen.

Beispiel 1:

Die Karbonatoren und Füller der Abfüllanlage eines Mineralwasserproduzenten soll mithilfe des erfindungsgemäßen Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels auf deren Reinheit überprüft werden. Die Reinigung erfolgt üblicherweise

in einem CIP-Kreislauf mithilfe einer 2%-Ameisensäurelösung und einer anschließenden Desinfektion mithilfe einer 0.1%-Peressigsäure. Im Regelfall erfolgt keine alkalische Reinigung. Eine Überprüfung der Reinheit der Anlage erfolgt üblicherweise nur hinsichtlich der Vollständigkeit der Peressigsäure-Ausspülung über Evaluierung des pH-Wertes, der Säurekapazität und/oder der Leitfähigkeit der Spülflüssigkeit, vorzugsweise Wasser.

Dennoch kann vor der Überprüfung der Reinheit der Anlage zunächst von einer vergleichsweise sauberen Anlage ausgegangen werden, sodass das erfindungsgemäße Mittel vor allem als Indikator eingesetzt werden soll. Das heißt, dass man in Linie keine erster Nutzung der reinigenden und desinfizierenden Wirkung des Mittels anstrebt, sondern lediglich auf dessen Indikatorwirkung abzielt. Hierzu wird im Sinne eines "batchweisen" (diskontinuierlichen) Verfahrens in einem Tank (z.B. im CIP-Tank) ein Volumen von 6000 Liter Wasser vorbereitet. Das Totvolumen der zu prüfenden Anlage beträgt 4000 Liter. Unmittelbar vor Beginn der Zirkulation wird das erfindungsgemäße Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittel in einer Konzentration von 1용 zugesetzt. Anschließend wird mithilfe der beim Mineralwasserproduzenten verfügbaren Lauge (NaOH) eine Konzentration von 0.50% eingestellt, was einem pH-Wert der Lösung von über 12.5 entspricht. Die Temperatur der Lösung beträgt 54°C und ihre Farbe ist violett.

Die erhaltene Lösung wird nun in einem ersten Reinigungsschritt für 25 min durch die zu prüfende Anlage zirkuliert. Nach Beendigung der Zirkulation weist die erfindungsgemäße Indikatorflüssigkeit eine gelbgrüne auf, was ungefähr einem ·50:50-Verhältnis · von Mangan VI zu Mangan II entspricht. Die mobilisierte Schmutzfracht wurde mit 80-120g (als {CH2O}) berechnet. Die Anlage erweist sich somit

in einem unerwarteten Ausmaß verschmutzt, sodass trotz eigentlich beabsichtigter, bloßer Indikation des Reinheitsgrades der Anlage das erfindungemäße Mittel auch seine reinigende und desinfizierende Wirkung entfaltet hat.

Da aufgrund der gelblichen Farbe noch nicht von einer Reinheit der Anlage gesprochen werden kann, wird nochmals 1% des erfindungsgemäßen Mittels dem Tank hinzugefügt. Dadurch stellt sich eine weinrote Mischfarbe der Lösung ein. Nach weiteren 12 min Zirkulation der Lösung durch die Anlage blieb die Farbe dennoch weitestgehend unverändert, sodass von einem Abschluss des Reinigungsprozesses gesprochen werden kann und die Anlage tatsächlich als sauber bezeichnet werden kann.

Beispiel 2:

Der Würzeweg im Sudhaus einer Brauerei, der unter anderem Platten-Wärmetauscher umfasst, soll einen mithilfe des erfindungsgemäßen Reinigungs-, Desinfektionsund Indikatormittels gereinigt und auf dessen Reinheit überprüft werden. Die Reinigung erfolgt üblicherweise bis zu dreimal täglich in einem CIP-Kreislauf mithilfe einer 3-4 %-NaOH-Lösung mit einem phosphorsauren Tensid-Additiv in einer Menge unter 0.5%. Die Temperatur beträgt hierbei etwa 80-85°C. Die Reinigungslösung wird gestapelt, abgeschlammt Leitfähigkeitsmessungen mit Lauge nachgeschärft. Üblicherweise erfolgt keine saure Nachreinigung, sondern, erforderlich, eine Neutralisation mit CO, sowie eine Desinfektion mit Dampf. Eine Überprüfung der Reinheit der Anlage erfolgt üblicherweise nur hinsichtlich der Vollständigkeit der Ausspülung der Reinigungslösung über Evaluierung des pH-Wertes, der Säurekapazität und/oder Leitfähigkeit der Spülflüssigkeit, vorzugsweise Wasser.

.....

In diesem Fall muss von einer vergleichsweise verschmutzten Anlage ausgegangen werden, sodass das erfindungsgemäße Mittel zunächst vor allem seine Reinigungsfunktion entfalten wird. Hierzu wird im Sinne eines kontinuierlichen Verfahrens in einem Tank (z.B. im CIP-Tank) ein Volumen von 6500 Liter Wasser vorbereitet. Das Totvolumen der zu prüfenden Anlage beträgt 5000 Liter. Mithilfe der bei der Brauerei verfügbaren Lauge (NaOH) wird eine Konzentration von 1.50% eingestellt, was einem pH-Wert der Lösung von zumindest 13.0 entspricht. Die so erhaltene, alkalische Ausgangslösung wird durch die zu reinigenden Anlagenteile zirkuliert.

Während der Zirkulation dieser Ausgangslösung (Temperatur 60°C) wird in die abströmende Lösung das erfindungsgemäße Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittel zugesetzt. Während einer Zirkulationsdauer von 80 min werden so insgesamt 200 zugesetzt (3.0 용). Die erzielte Reinigungslösung nach der Zirkulation ist tiefgelb und enthält mehrere 100 mq/lbraune Trübstoffe. Die mobilisierte Schmutzfracht wurde mit 20-30 kq (als $\{CH₂O\}$ errechnet. Während der Zugabe bzw. Zirkulation der Reinigungslösung durch die Anlage können immer wieder Tendenzen zu Grün/Gelbgrün beobachtet werden. Bei steigender Konzentration des erfindungsgemäßen Reinigungs-, Desinfektionsund Indikatormittels schlägt die Farbe des Rücklaufes Mobilisierung neuer Schmutzdepots immer wieder nach Reingelb um.

In diesem Fall empfiehlt sich eine chemische Grundreinigung der Anlage bzw. eine Zerlegung der Anlage des Wärmetauschers mit nachfolgender mechanischer Reinigung. Nach erfolgter Reinigung kann eine erneute Evaluation mit erfindungsgemäßen Reinigungs-, Desinfektionsund Indikatormittel durchgeführt werden.

Patentansprüche:

- 1. Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittel enthaltend ein wasserlösliches Permanganat, insbesondere zur Vermengung mit einem Mittel zur Sicherstellung eines alkalischen Milieus mit einem pH-Wert von mindestens 11, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich zum wasserlöslichen Permanganat
 - ein weiteres Oxidationsmittel, dessen
 Oxidationspotential über jenem von Mangan VII zu
 Mangan VI liegt,
 - pH-Puffersubstanzen, vorzugsweise primäre und/oder sekundäre Alkalikarbonate wie etwa Natriumkarbonat und/oder Natriumhydrogenkarbonat, sowie
 - oxidationsbeständige Polyphosphate

enthält.

- 2. Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationspotential des weiteren Oxidationsmittels über jenem von HO₂ zu OH liegt.
- 3. Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Oxidationsmittel ein Persulfat, vorzugsweise ein Peroxodisulfat, ist.
- 4. Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Peroxodisulfat Natriumperoxodisulfat ist.
- 5. Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Permanganat Kaliumpermanganat ist.

- 6. Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es als oxidationsbeständiges Polyphosphat Natrium-Tripolyphosphat enthält.
- 7. Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es als oxidationsbeständiges Polyphosphat Natrium-Hexametaphosphat enthält.
- 8. Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es folgende Zusammensetzung aufweist:
 - 3-5% Natriumperoxodisulfat, vorzugsweise 4%
 - 0.06-0.08% Kaliumpermanganat, vorzugsweise 0.07%
 - 5-7% Natrium-Tripolyphosphat, vorzugsweise 6%
 - 9-11% Natrium-Hexametaphosphat, vorzugsweise 10%
 - 2.0-3.0%, vorzugsweise 2.6%, einer Mischung aus Natriumkarbonat und Natriumhydrogenkarbonat, vorzugsweise im Verhältnis von 3:1
- 9. Verfahren zur Reinigung, Desinfektion und Prüfung der Reinheit von gewerblichen und industriellen Anlagen oder Anlagenteilen, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt ein Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittel enthaltend
 - ein wasserlösliches Permanganat,
 - ein weiteres Oxidationsmittel, dessen
 Oxidationspotential über jenem von Mangan VII zu
 Mangan VI liegt,
 - pH-Puffersubstanzen, vorzugsweise primäre und/oder sekundäre Alkalikarbonate wie etwa Natriumkarbonat

und/oder Natriumhydrogenkarbonat, sowie

• oxidationsbeständige Polyphosphate

in wässriger Lösung mit einem Mittel zur Sicherstellung eines alkalischen Milieus mit einem pH-Wert von mindestens 11, vorzugsweise mindestens 12, vermengt wird, in einem zweiten Schritt die so erhaltene Lösung durch die zu reinigenden bzw. desinfizierenden Anlagen oder Anlagenteilen zirkuliert wird Reinigungsfortschritt durch Ermittlung der Intensität des Lösung emittierten der Lichts im violetten Wellenlängenbereich verfolgt wird.

- 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Reinigungsfortschritt zusätzlich durch Ermittlung der Intensität des von der Lösung emittierten Lichts im grünen und gelben Wellenlängenbereich verfolgt wird.
- 11. Verfahren zur Reinigung, Desinfektion und Prüfung der Reinheit von gewerblichen und industriellen Anlagen oder Anlagenteilen, bei dem eine wässrige Lösung mit einem pH-Wert von mindestens 11, vorzugsweise mindestens 12, durch die zu reinigenden bzw. desinfizierenden Anlagen oder Anlagenteilen zirkuliert wird, dadurch gekennzeichnet, dass während der Zirkulation ein Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittel enthaltend
 - ein wasserlösliches Permanganat,
 - ein weiteres Oxidationsmittel, dessen Oxidationspotential über jenem von Mangan VII zu Mangan VI liegt,
 - pH-Puffersubstanzen, vorzugsweise primäre und/oder sekundäre Alkalikarbonate wie etwa Natriumkarbonat und/oder Natriumhydrogenkarbonat, sowie
 - oxidationsbeständige Polyphosphate

zugemischt wird und der Reinigungsfortschritt durch Ermittlung der Intensität des vom zugemischten Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels emittierten Lichts im violetten Wellenlängenbereich verfolgt wird.

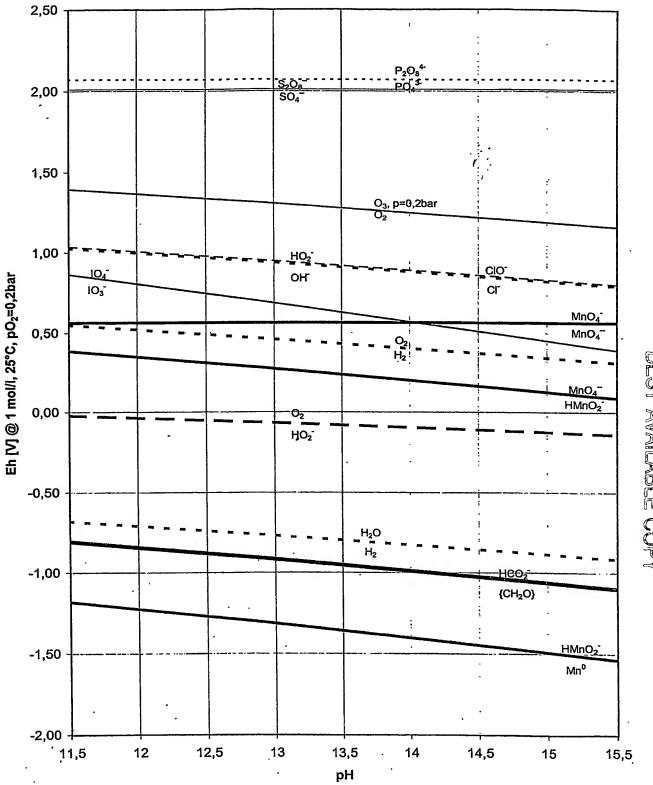
- 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Reinigungsfortschritt zusätzlich durch Ermittlung der Intensität des vom zugemischten Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittel emittierten Lichts im grünen und/oder gelben Wellenlängenbereich verfolgt wird.
- 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittel folgende Zusammensetzung aufweist:
 - 3-5% Natriumperoxodisulfat, vorzugsweise 4%
 - 0.06-0.08% Kaliumpermanganat, vorzugsweise 0.07%
 - 5-7% Natrium-Tripolyphosphat, vorzugsweise 6%
 - 9-11% Natrium-Hexametaphosphat, vorzugsweise 10%
 - 2.0-3.0%, vorzugsweise 2.6%, einer Mischung aus Natriumkarbonat und Natriumhydrogenkarbonat, vorzugsweise im Verhältnis von 3:1
- 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Ermittlung der Lichtintensität automatisiert erfolgt.
- 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass aus der Intensitätsänderung des emittierten Lichts sowie der eingesetzten Menge des Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittels die abgeführte Schmutzfracht errechnet wird.

- 16. Verwendung einer Lösung aus einem Reinigungs-, Desinfektions- und Indikatormittel enthaltend
 - ein wasserlösliches Permanganat,
 - ein weiteres Oxidationsmittel, dessen
 Oxidationspotential über jenem von Mangan VII zu
 Mangan VI liegt,
 - pH-Puffersubstanzen, vorzugsweise primäre und/oder sekundäre Alkalikarbonate wie etwa Natriumkarbonat und/oder Natriumhydrogenkarbonat, sowie
 - oxidationsbeständige Polyphosphate

und einem Mittel zur Sicherstellung eines alkalischen Milieus mit einem pH-Wert von mindestens 11, vorzugsweise mindestens 12, als Indikatorlösung zur Ermittlung der Reinheit von gewerblichen und industriellen Anlagen oder Anlagenteilen mittels Ermittlung der Intensität des von der Lösung emittierten Lichts im violetten Wellenlängenbereich.

17. Verwendung einer Lösung nach Anspruch 16 als. Indikatorlösung zur Ermittlung der Reinheit von gewerblichen und industriellen Anlagen oder Anlagenteilen mittels Ermittlung der Intensität des von der emittierten Lichts im und/oder grünen gelben Wellenlängenbereich.

Fig. 1: Relative Stabilität (50% / 50%)



BRSATZBLATT (REGEL 26)

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C11D3/39 C11D3/10 A01N59/16 A01N59/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C11D A01N IPC 7 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included. In the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. Α AT 408 987 B (DIPL.-ING. THONHAUSER GMBH) 1-17 25 April 2002 (2002-04-25) cited in the application claims 1-10; examples 1-3 DATABASE WPI Α 1-17 Section Ch, Week 198641 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1986-267353 XP002318621 & JP 61 192748 A (ASAHI CHEM IND CO LTD) 27 August 1986 (1986-08-27) abstract Α WO 98/42812 A (ERIKSSON, JAN-OLOF) 1-17 1 October 1998 (1998-10-01) claims 1-10 -/--Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means ments, such combination being obvious to a person skilled document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 04/03/2005 22 February 2005 Name and mailing address of the ISA **Authorized officer** European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 European Patern Unice, P.B. 5818 Paternia: NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3016 Bertran Nadal, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
ategory °	Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
	WO 03/035812 A (DIPLING. THONHAUSER GMBH) 1 May 2003 (2003-05-01) claims 1-8; examples 1-3	1-17		
	·			
	·			

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Ir ational Application No PCT/AT2004/000392

	tent document In search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
AT	408987	В	25-04-2002	WO	0231098	A1	18-04-2002
				ΑT	282080	T	15-11-2004
				ΑT	17572000	Α	15-09-2001
				ΑU	7614901	Α	22-04-2002
				BR	0114583	Α	26-08-2003
				DE	20121804	U1	31-07-2003
				DE	50104507	D1	16-12-2004
				EP		A1	17-09-2003
				JP	2004510878	Ţ	08-04-2004
				NZ	525316		30-07-2004
				US		A1	19-02-2004
				ZA	200302499	Α	06-11-2003
JP	61192748	Α	27-08-1986	NONE			
WO	9842812	A	01-10-1998	SE	508954	C2	16-11-1998
				AU	6127998	Α	20-10-1998
				ΕP	0977829	A1	09-02-2000
				SE	9701042	Α	22-09-1998
				WO	9842812		01-10-1998
				US	6140299	Α	31-10-2000
WO	03035812	Α	01-05-2003	AT	410801	В	25-08-2003
			12 10 2000	WO	03035812	Ā2	01-05-2003
				AT	16852001	A	15-12-2002
				EP	1456338	Δ2	15-09-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES PK 7 C11D3/39 C11D3/10 IPK 7 A01N59/16 A01N59/02 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C11D A01N Recherchlerte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchlerten Gebiete fallen Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. Α AT 408 987 B (DIPL.-ING. THONHAUSER GMBH) 1-17 25. April 2002 (2002-04-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-10; Beispiele 1-3 DATABASE WPI Α 1-17 Section Ch, Week 198641 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1986-267353 XP002318621 & JP 61 192748 A (ASAHI CHEM IND CO LTD) 27. August 1986 (1986-08-27) Zusammenfassung Α WO 98/42812 A (ERIKSSON, JAN-OLOF) 1 - 171. Oktober 1998 (1998-10-01) Ansprüche 1-10 -/--Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentfamilie X entnehmen *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann alleln aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie kann nicht als auf erfinderischer Täligkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichung en dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheilegend ist ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Becherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 22. Februar 2005 04/03/2005 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3016 Bertran Nadal, J

AVAILABLE COP

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategorie® Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr.					
ategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Dell. Alisprich Nr.			
	WO 03/035812 A (DIPLING. THONHAUSER GMBH) 1. Mai 2003 (2003-05-01) Ansprüche 1-8; Beispiele 1-3	1-17			

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Januar 2004)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

It ationales Aktenzeichen
PCT/AT2004/000392

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		nt	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
AT	408987	В	25-04-2002	WO	0231098 A1	18-04-2002
				ΑT	282080 T	15-11-2004
				ΑT	17572000 A	15-09-2001
	•			AU	7614901 A	22-04-2002
				BR	0114583 A	26-08-2003
				DE	20121804 U1	31-07-2003
				DE	50104507 D1	16-12-2004
				EP	1343864 A1	17-09-2003
				JP	2004510878 T	08-04-2004
				NZ	525316 A	30-07-2004
				US	2004033930 A1	19-02-2004
				ZA	200302499 A	06-11-2003
JP	61192748	Α	27-08-1986	KEIN	NE	
WO	9842812	Α	01-10-1998	SE	508954 C2	16-11-1998
				ΑŪ	6127998 A	20-10-1998
				EP	0977829 A1	09-02-2000
	•			SE	9701042 A	22-09-1998
				WO	9842812 A1	01-10-1998
				US	6140299 A	31-10-2000
WO	03035812	A	01-05-2003	AT	410801 B	25-08-2003
				WO	03035812 A2	01-05-2003
				AT	16852001 A	15-12-2002
				EP	1456338 A2	15-09-2004